## POWERED BY Dialog

188

Granular preservative and acidulant for foods and feeds - comprises core of organic acid and porous carrier with coating of e.g. water-soluble polymer, is free-flowing and odourless

Patent Assignee: BASF AG

Inventors: BROCKEL U; KASLER B; MEYER J; MUSCHEN H; SALVADOR B; BROECKEL U;

KAESLER B; MUESCHEN H

## **Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19531782	A1		DE 1031782	A	19950830		
WO 9707687	A1		WO 96EP3757	A	19960826		
AU 9669286	A		AU 9669286	A	19960826	199728	
NO 9800861	A		WO 96EP3757	A	19960826	199822	
	l———		NO 98861	A	19980227		'
EP 847243	A1	19980617	EP 96930104	Α	19960826	199828	_
			WO 96EP3757	Α	19960826		
CZ 9800499	A3	19980812	WO 96EP3757	Α	19960826	199839	
	J		CZ 98499	A	19960826		
CN 1193892	A	19980923	CN 96196578	A	19960826	199906	
SK 9800228	A3	19981202	WO 96EP3757	A	19960826	199907	
			SK 98228	A	19960826		
NZ 316933	A	19990128	NZ 316933	A	19960826	199910	
			WO 96EP3757	A	19960826		_
HU 9802322	A2	19990128	WO 96EP3757	A	19960826	199912	j
			HU 982322	A	19960826		_
AU 706207	В	19990610	AU 9669286	A	19960826	199934	
BR 9609990	A	19990706	BR 969990	A	19960826	199938	]
			WO 96EP3757	A	19960826		_
JP 11511969	W	19991019	WO 96EP3757	A	19960826	200001	]
			JP 97509846	A	19960826		_
MX 9801399	A1	19980501	1 MX 981399 A 19980220		200007		
KR 99044266	A	19990625	WO 96EP3757	A	19960826	200036	
			KR 98701502	A	19980227		
IL 122355	A	20000831	IL 122355	A	19960826	200052	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1031782 A ( 19950830)



Cited Patents: CH 484625; DE 2833727; DE 3103623; DE 4117399; EP 197188; EP 363733; EP

658313; WO 9324215

#### **Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes				
DE 19531782	A1		4	B01J-002/30					
WO 9707687	A1	G	17	A23K-001/00					
Designated States (National): AU BG BR CA CN CZ GE HU IL JP KR LV MX NO NZ PL RO SG SI SK TR UA US									
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE									
AU 9669286	A			A23K-001/00	Based on patent WO 9707687				
NO 9800861	A			A23K-000/00					
EP 847243	A1	G		A23K-001/00	Based on patent WO 9707687				
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LV NL PT SE SI									
CZ 9800499	A3			A23K-001/00	Based on patent WO 9707687				
CN 1193892	A			A23K-001/00					
SK 9800228	A3			A23K-001/00					
NZ 316933	Α			A23K-001/00	Based on patent WO 9707687				
HU 9802322	A2			A23K-001/00	Based on patent WO 9707687				
AU 706207	В			A23K-001/00	Previous Publ. patent AU 9669286				
		Based on patent WO 9707687							
BR 9609990	Α			A23K-001/00	Based on patent WO 9707687				
JP 11511969	W		15	A23K-001/16	Based on patent WO 9707687				
MX 9801399	A1			A23K-001/00					
KR 99044266	A			A23K-001/00	Based on patent WO 9707687				
IL 122355	A			A23K-001/00					

## Abstract:

DE 19531782 A

The free-flowing granulate (I) consists of (A) a core material contg. an organic acid (OA) and a porous carrier (PC) and (B) a shell of a coating material (CM) which is water-soluble or -swellable at 20 deg. C. Also claimed is the prodn. of a granulate contg. OA and PC, by (i) impregnating PC with liq. OA, (ii) agglomerating with liquefied CM which solidifies at room temp., the amt. of CM being sufficient to coat the obtd. granulate, and opt. (iii) further odorising by addn. of a fragrance and/or improving the flowability by dusting with a fine powder.

USE - The use of (I) is claimed for acidulation and preservation of foodstuffs and feedstuffs, and in ensilaging.

ADVANTAGE - (I) is a flowable, low-odour, easily handled material with a high and stable content of the active agent OA. It has good storage, flow and processing properties and a markedly reduced irritating acid odour. The OA component is readily and rapidly soluble. (I) is obtainable by a simple

THIS PAGE BLANK (USP)

impregnation method.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index © 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved. Dialog® File Number 351 Accession Number 11177595

# **BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 19 BUNDESREPUBLIK Deutschland
- Offenlegungsschrift



(5) Int. Cl.<sup>6</sup>:

B 01 J 2/30

A 23 L 1/03

A 23 L 3/3508

A 23 L 3/3508 A 23 K 3/00 A 23 K 3/03

DEUTSCHES

PATENTAMT

 (2) Aktenzeichen:
 195 31 782.3

 (2) Anmeldetag:
 30. 8. 95

 (3) Offenlegungstag:
 6. 3. 97

① Anmelder:

M

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

② Erfinder:

Bröckel, Ulrich, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Müschen, Hans, Dr., 67133 Maxdorf, DE; Meyer, Joachim, Dr., 67133 Maxdorf, DE; Salvador, Beate, 76351 Linkenheim-Hochstetten, DE; Käsler, Bruno, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Rieselfähiges Granulat auf Basis organischer Säuren, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Rieselfähiges Granulat, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial eine organische Säure und einen porösen Träger enthält und die Hülle ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel aufweist.

BEST AVAILABLE COPY

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein rieselfähiges Granulat, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, wobei das Kernmaterial eine organische Säure und eine porösen Träger enthält und die Hülle ein wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel aufweist.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger, geruchsreduzierter Granulate auf Basis organischer Säuren vorzugsweise Ameisen-, 10 Essig-, und/oder Propionsäure, sowie die Verwendung des Granulats zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.

Kurzkettige organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure finden in der Ansäuerung 15 und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln Anwendung. Nachteile dieser Säuren sind (a) ihr flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur, (b) der aus dem niedrigen Dampfdruck resultierende scharfe, stechende Geruch und (c) ihre Korrosivität.

Ferner sind die flüssigen organischen Säuren in konzentrierter Form nur durch erheblichen technischen Aufwand beispielsweise in Futtermittel einzuarbeiten.

Aus der DE 28 33 727 A1 ist ein teilchenförmiges, funund ein Trägermaterial enthält. Mit diesem Material soll auch bei mehrtägiger Inkubationsdauer die Zahl der Schimmelkolonien bei gelagerten landwirtschaftlichen Ernteprodukten nicht ansteigen. Es hat sich aber gezeigt, daß derartiges Material selbst nicht lagerstabil ist 30 (Säureverlust) und die Höchstmenge an Propionsäure, die aufgebracht werden kann, stark vom verwendeten Trägermaterial abhängt. Zudem treten mit diesem Material durch Verflüchtigung der Propionsäure unangenehme Gerüche auf.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, rieselfähige, geruchsarme Granulate zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln zur Verfügung zu stellen, mit denen die Handlingeigenschaften für den Anwender wesentlich verbessert sind. Dabei stand im 40 Aminosäuren und deren Salze, verwendet. Vordergrund die Herstellung einer "festen organischen Säure" in Form eines Adsorbats, das sich im wesentlichen von einfachen Tränkungsprodukten dadurch unterscheiden sollte, indem es (a) einen Säureanteil >30 Gew.-% im Feststoff unabhängig vom Trägerma- 45 terial ermöglicht und damit einen möglichst hohen "Wirkstoffanteil" trägt und (b) das Austreten der organischen Säure aus dem Adsorbat auf ein Minimum beschränkt und somit den "Wirkstoffgehalt" beibehält. Das pulverförmige Endprodukt sollte gute Lager-, Fließ- 50 und Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Granulat, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, wobei das Kernmaterial eine organische Säure und eine porösen Träger enthält und die Hülle ein bei 20°C wasserlösliches oder 55 wasserquellbares Abdeckmittel aufweist.

Das erfindungsgemäße Granulat hat den Vorteil, daß eine Reduzierung des stark stechenden Säuregeruchs erreicht wird und der Säureanteil trotz Feststofformulierung gut und schnell löslich aus dem Feststoffpulver 60 austritt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, enthaltend organische Säuren und poröse Trägermaterialien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Trägermaterial mit der flüssi- 65 gen organischen Säure getränkt wird, anschließend mit einem Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur erstarrt, agglomeriert wird, wobei das Abdeckmittel in solchem

Maße zugegeben wird, daß die entstehenden Granulate gecoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch die Zugabe von Riechstoffen erfolgt und gegebenenfalls die Rieselfähigkeit der Agglomerate 5 durch Abpudern mit einem feindispersen Pudermittel sichergestellt wird.

Unter "flüssiger organischer Säure" werden Säuren oder Säuregemische verstanden, die bei den Verarbeitungstemperaturen flüssig sind oder durch Temperaturerhöhung oder Lösung bzw. Dispergierung in Flüssigkeiten in flüssigem Zustand überführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Granulat ein Puderungsmittel auf der Hüllenoberfläche auf. Der Kern enthält bevorzugt 30-90 Gew.-%, insbesondere 50-80 Gew.-% organische Säure. Die organische Säure besteht vorzugsweise aus einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Mono- oder Di-Carbonsäuren, insbesondere Ameisen-, Essig- und/oder Propionsäure.

Als Träger können poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1 μm und 1.000 μm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 100 µm liegen.

Der Kern kann auch noch weitere Feststoffe enthalgizid wirkendes Material bekannt, das Propionsäure 25 ten, z. B. als Futtermittelzuschlagstoffe geeignete Feststoffe wie Ca-Propionat.

Als Abdeckmittel können wasserlösliche Polymere, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.

Als Träger werden bevorzugt Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kerns, ver-

Als Abdeckmittel werden bevorzugt Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C3 bis C14, vorzugsweise C3 bis C6, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure und deren Salze oder

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Trägermaterial in einem Mischer vorgelegt, mit der organischen Säure getränkt und anschließend mit dem Abdeckmittel agglomeriert und gecoatet.

Die losen und getränkten Trägerstoffpartikeln werden mit dem Abdeckmittel (Bindeflüssigkeit) gemischt, wobei die Bindeslüssigkeit in der Regel aus einer hochkonzentrierten Lösung oder Schmelze von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Substanzen besteht, die bei Raumtemperatur (20°C) erstarren. Diese Bindeflüssigkeit wird bevorzugt im erwärmten Zustand auf die getränkten Trägerstoffpartikeln aufgebracht und mit diesen gemischt. Dabei erstarren die Bindeflüssigkeiten auf der Oberfläche der getränkten Trägerstoffpartikeln. Durch geeignete Betriebsparameter des Mischers kommt es zur Agglomeration verschiedener Partikeln zu größeren Granulaten.

Die Größe der Granulate kann durch Verfahrensparameter beim Mischen als auch durch nachherige Siebung oder Mahlung eingestellt werden. Die Granulate haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser kleiner 3 mm, insbesondere von 0,3-1,3 mm. Gegebenenfalls kann in der Bindeflüssigkeit, die zum Coaten und Agglomerieren dient, restliches Wasser vorhanden sein. Nach dem Agglomerationsvorgang kann dieses Wasser durch einen Abpuderungsvorgang mit einem trockenen und feindispersen Puderungsmittel gebunden werden.

Durch diesen Abpuderungsvorgang läßt sich auch ein späteres Verkleben der Agglomerate verhindern und zusätzlich z. B. das Salz der verwendeten organischen Säure (z. B. Natrium- oder Calciumpropionat) auf das Agglomerat aufbringen. Ferner kann beim Abpuderungsschritt gegebenenfalls ein Riech- oder Geschmacksstoff beigesetzt werden, wie z. B. Vanillin, Citral oder Fructin, wodurch eine zusätzliche geruchsüberdeckende und z. B. die Tierfutteraufnahme attraktivierende Wirkung erzielbar wird.

Für die Herstellung von derart rieselfähigen geruchsreduzierten Agglomeraten sind prinzipiell alle bekannten organischen bzw. anorganischen porös Träger geeignet, sofern sie säurebeständig sind. Beispiele sind Getreidekleien, Perlit, Tonmaterialien, Silicate und Kiesel- 15 säuren, wobei den anorganischen Trägern der Vorzug zu geben ist, da deren Stoffeigenschaften besser kontrolliert werden können.

Bevorzugt eingesetzte Bindeflüssigkeiten sind wasserlösliche oder wasserquellbare Substanzen, die bei 20 Raumtemperatur erstarren. Dadurch kann auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt verzichtet werden. bei dem neben einem Lösungsmittel oder dem zusätzlichen Wasser auch z. T. die organische Säure ausdampfen würde.

Besonders geeignete Abdeckmittel (Bindeflüssigkeiten) für den Agglomerationsprozeß und das Coaten sind solche, die eine Erweichungstemperatur von über 30°C, vorzugsweise über 60°C aufweisen, um eine Verformung der Agglomerate bei höherer Lagertemperatur 30 zu verhindern. Bevorzugt sind solche Abdeckmittel anzuwenden, die darüberhinaus der pH-Wert absenkenden Wirkung der adsorbierten organischen Säure nicht entgegenwirken oder diese gegebenenfalls noch unterstützen oder verstärken.

Als Bindeflüssigkeiten eignen sich beispielsweise hochkonzentrierte, erhitzte Zuckerlösungen oder Alkali/Erdalkali/-Formiat/-Acetat/-Propionatlösungen. Durch den abschließenden Bepuderungsschritt kann deren Restwassergehalt aufgenommen werden. Niedrig 40 schmelzende Polyethylenglykole wie z. B. PEG 4000. Schmelzen der Zitronensäure, der Adipinsäure, Fumarsäure oder Benzoesäure bzw. deren Salze, hochkonzentrierten Lösungen von Aminosäuren oder Mischungen dieser Säuren eignen sich bevorzugt als Bindeflüssigkei- 45 ten. Man verwendet 5-80% Bindeflüssigkeit, vorzugsweise jedoch 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Granulats.

Geeignete Puderungsmittel sind neben den porösen Trägermaterialien selbst feindisperse, gemahlene orga- 50 zerteilen. Es weist starken Ameisensäuregeruch auf. nische Säuren oder deren Salze, z. B. Na-Formiat, sowie anorganische Salze oder Aerosil. Von den Bepuderungsmitteln werden < 10%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gew.-% zugegeben.

Im allgemeinen wird der poröse Träger im Mischer 55 z. B. einem Eirich-Mischer vorgelegt und bei geringen Energieeinträgen mit der organischen Säure getränkt. Man kann jedoch auch so verfahren, daß die Flüssigkeit im Mischer vorgelegt wird und der Träger zudosiert wird. In diesem Fall muß mit höheren Energieeinträgen 60 gearbeitet werden.

Darauf zu achten ist, eine gleichmäßige Tränkung sicherzustellen und lokale Überfeuchtungen, die zur Klumpenbildung führen, zu vermeiden. Nach erfolgter Tränkung liegt im Mischer ein rieselfähiges, leicht kohä- 65 sives Haufwerk vor. Die Viskosität der Bindeflüssigkeit sollte durch eine entsprechende Temperaturwahl so eingestellt werden, daß sie unterhalb von 1.000 mPas, be-

vorzugt Im Bereich < 100 mPas liegt, um bei der Verdüsung der Bindeflüssigkeit eine feine Tropfengrößenverteilung zu erreichen. Bedingt durch den Temperaturunterschied zwischen erwärmt er Bindeflüssigkeit und kühleren getränktem Träger erstarren bei dieser bevorzugten Ausführungsform die Bindeflüssigkeitstropfen anfänglich schnell. Im weiteren Verlauf des Agglomerationsprozesses steigt die Temperatur der Schüttung durch den mechanischen und den thermischen Energieeintrag je nach Art der Bindeflüssigkeit um 10-30°C an. Auf den bereits gebildeten Agglomeraten lagern sich weitere Bindeflüssigkeitstropfen an, die zum Teil miteinander koalisieren. Der Energieeintrag steigt während der Agglomeration um ca. 20% an.

Abschließend kann mit dem Bepuderungsmittel, wie oben dargestellt, zusätzlich ein feindisperses Odorierungsmittel zugegeben werden. Hierfür eignen sich prinzipiell eine Vielzahl von Riech- und Geschmacksstoffen, die je nach späterer Verwendung des Agglomerats ausgewählt werden können. Der Anteil dieser Riechstoffe kann < 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, betragen. Die so erzeugten Agglomerate sind staubarm, geruchsreduziert und ihr organischer Säureanteil ist leicht wasserlöslich.

Die erfindungsgemäßen Granulate eignen sich zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen. Unter Lebens- und Futtermittel sind insbesondere zu verstehen Ernteprodukte wie Heu, Silage, Feucht-Getreide, Hülsen- oder Körnerfrüchte, aber auch Milchaustausch-, Flüssig-, Misch- und Mineralfutter, Fischsilagen oder Fischmehl.

Die erfindungsgemäßen Granulate können noch andere Additive enthalten, wie z. B. Mineralien, Vitamine, 35 Antibiotika oder Protein-Zusatzstoffe.

#### Beispiele

(Gehalt der eingesetzten Ameisensäure = 99%/Propionsäure = 99%)

#### A. Vergleichsbeispiele

#### Vergleichsbeispiel 1

In einem Haushaltsmischer werden 100 g Weizenkleie vorgelegt und mit 100 g Ameisensäure getränkt. Die Säure wird bereitwillig aufgenommen; das Produkt zeigt ein kohäsives Verhalten, läßt sich jedoch leicht

#### Vergleichsbeispiel 2

In einem Haushaltsmischer werden 100 g Sipernat® (hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) vorgelegt und 100 g einer Säuremischung, bestehend aus gleichen Teilen Ameisensäure und Propionsäure, getränkt. Die Säuremischung wird bereitwillig aufgenommen; es entsteht ein lockeres, rieselfähiges Produkt. Das Produkt hat stechend - stinkenden Ameisensäure/Propionsäuregeruch.

#### Vergleichsbeispiel 3

Analog zu Beispiel 1 werden 100 g Perlit vorgelegt und mit der Ameisensäure getränkt. Die Säure wird bereitwillig aufgenommen, das Produkt neigt jedoch stark zum Verkleben und riecht stark stechend nach

35

60

Ameisensäure.

B. Tränkungs-, Agglomerations- und Coatingversuche

#### Beispiel 1

Im Eirich-Mischer (RO2) wurden 460 g Sipernat® (hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) vorgelegt und mit 905 g Ameisensäure getränkt; der Ameisensäuregehalt liegt anschließend bei 67%. Zu 1.000 g dieser Mischung werden als Bindeflüssigkeit 200 g Na-Formiat-Schmelze bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® abgepudert. Der Gehalt an freier Säure liegt bei 54%. Das entstandene Produkt ist rieselfähig und geruchsreduziert.

#### Beispiel 2

Im Eirich-Mischer wurden 400 g Sipernat® vorgelegt und mit 1.000 g Ameisensäure getränkt (Ameisensäuregehalt: 71%). Zum Agglomerieren und Coaten werden als Bindeslüssigkeit 180 g einer konzentrierten Traubenzuckerlösung bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 45 g Sipernat® und 12 g Citral abgepudert. Der Säuregehalt liegt dann bei 61%. Die entstandenen Agglomerate sind gut rieselfähig. Die Leistungsaufnahme liegt nach dem Tränken bei ≈ 400 W, nach dem Coaten bei ≈ 500 W. Die Drehzahl wurde von 340 upm auf 460 upm während des Agglomerationsschrittes angehoben.

## Beispiel 3

Analog zu Beispiel 2 wurden im Eirich-Mischer 400 g Sipernat® vorgelegt und mit 1.100 g Ameisensäure getränkt; der Ameisensäuregehalt liegt anschließend bei 71%. Als Bindeflüssigkeit werden 260 g Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® und 8 g Vanillin abgepudert. Der Gesamtsäuregehalt liegt bei ≈ 74%. Die entstandenen Agglomerate sind im Ameisensäure-Geruch deutlich reduziert.

#### Beispiel 4

In einem Pflugscharmischer (Lö 130) werden 8,7 kg Sipernat® vorgelegt und mit 24 kg Ameisensäure (98%) getränkt (Ameisensäuregehalt: 71%). Zum Agglomerieren und Coaten werden 5,5 kg Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 650 g Sipernat® und 24 g Vanillin abgepudert. Der Gesamtsäuregehalt liegt bei ≈ 74%. Die entstandenen Agglomerate sind im Geruch deutlich reduziert und gut rieselfähig.

### Patentansprüche

1. Rieselfähiges Granulat, bestehend aus einem Kern und einer Hülle, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial eine organische Säure und 65 einen porösen Träger enthält und die Hülle ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel aufweist.

- 2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle zusätzlich ein Puderungsmittel auf der Oberfläche aufweist.
- 3. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern 30-90 Gew.-% organische Säure enthält.
- 4. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure eine  $C_1-C_6$ -Monooder Di-Carbonsäure oder ein Gemisch solcher Carbonsäuren ist.
- 5. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1 µm und 1.000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 100 µm liegen.
- 6. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel wasserlösliche Polymere, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.
- 7. Granulat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, verwendet werden.
- 8. Granulat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C3 bis C14, vorzugsweise C3 bis C6, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet werden.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Granulaten, enthaltend organische Säuren und poröse Trägermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial mit der flüssigen organischen Säure getränkt wird, anschließend mit einem verflüssigten Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur erstarrt, agglomeriert wird, wobei das Abdeckmittel in solchem Maße zugegeben wird, daß die entstehenden Granulate gecoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch die Zugabe von Riechstoffen erfolgt und gegebenenfalls die Rieselfähigkeit der Agglomerate durch Abpudern mit einem feindispersen Pudermittel sichergestellt wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial in einen Mischer vorgelegt wird, mit der organischen Säure getränkt und anschließend mit dem Abdeckmittel agglomeriert und gecoatet wird.
- 11. Verwendung des Granulats gemäß Anspruch 1 zur Säurebehandlung und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.

# **BEST AVAILABLE COPY**